

Analyse conformationnelle théorique

III. Etude *ab initio* SCF-LCAO-MO de l'inversion de l'azote dans l'Aziridine et dans l'Oxaziridine*

J. M. LEHN et B. MUNSCH

Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg, France**

PH. MILLIE

Laboratoire de Chimie de l'E.N.S., 24 rue Lhomond, 75-Paris 5ème, France

A. VEILLARD

Centre de Calcul, C.R.N., B.P. 20 CR, 67-Strasbourg-3, France

Reçu le 16 Décembre, 1968

Theoretical Conformational Analysis

III. Nitrogen Inversion: An ab initio SCF-LCAO-MO study of Aziridine and Oxaziridine

An *ab initio* SCF-LCAO-MO study of nitrogen inversion in aziridine and in oxaziridine has been performed. — Barriers to nitrogen inversion of 18.3 and 32.4 kcal/mole have been found for aziridine and for oxaziridine respectively. These barriers, as well as other molecular properties (geometry, dipole moment, ionization potentials), are in satisfactory agreement with the experimental values. — The *ab initio* SCF-LCAO-MO theory seems to provide an adequate description of the inversion process, of the physical origin of the inversion barrier and of the factors affecting it.

Une étude théorique des barrières d'inversion de l'azote dans l'aziridine et dans l'oxaziridine a été effectuée dans le cadre de la méthode *ab initio* SCF-LCAO-MO. — Les barrières d'inversion calculées sont de 18,3 kcal/mole pour l'aziridine et de 32,4 kcal/mole pour l'oxaziridine. Ces barrières, ainsi que d'autres propriétés moléculaires, sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. — L'analyse des résultats fournit une image physique de l'origine des barrières d'inversion et des effets des hétéroatomes.

Es wurden *ab initio* SCF-LCAO-MO-Rechnungen der Inversionsbarriere des Stickstoffs in Aziridin und Oxaziridin durchgeführt. — Die Inversionsbarrieren wurden mit 18,3 und 32,4 kcal/Mol für Aziridin bzw. Oxaziridin gefunden. Sowohl diese Barrieren als auch andere Molekülkonstanten stimmen mit den experimentellen Werten gut überein. — Die *ab initio* SCF-LCAO-MO-Theorie scheint eine adequate Beschreibung des Inversionsprozesses, der physikalischen Grundlagen der Inversionsbarriere und der sie beeinflussenden Faktoren zu ermöglichen.

1. Introduction

L'étude théorique *ab initio* des conformations moléculaires devrait permettre de préciser l'origine physique des divers «effets conformationnels». Il serait ainsi possible de donner une base physique aux notions empiriques ou semi-empiriques utilisées actuellement dans l'étude structurale et dynamique de molécules complexes.

* Précédent article de cette série: cf. Réf. [1].

** Laboratoire associé au C.N.R.S.

Cependant la longueur des calculs à effectuer rend nécessaire le choix de molécules modèles relativement simples (ne contenant pas plus de 5 ou 6 atomes de la 2^{ème} période par ex.). Ceci ne devrait pas nuire à la généralité des résultats et à leur extension à des molécules plus complexes, dont le modèle est une représentation sur la même base de lois physiques.

Le calcul de barrières de potentiel conformationnelles présente un double intérêt:

d'une part, étant donné les faibles énergies mises en jeu par comparaison avec l'énergie totale de la molécule, il est un test de la méthode théorique utilisée;

d'autre part, il conduit à une image physique de l'origine de ces barrières et à une compréhension plus profonde des facteurs régissant la conformation des molécules.

Plusieurs études théoriques *ab initio* ont été effectuées sur les barrières de rotation interne dans divers types de molécules [2]; elles ont fourni des résultats en accord satisfaisant avec les données expérimentales et ont conduit à une image physique de l'origine de ces barrières [2].

Les travaux poursuivis dans l'un des laboratoires (Strasbourg) sur la barrière d'inversion de l'azote et sur les facteurs qui en modifient la hauteur [4] nous ont conduits à essayer d'en rechercher l'origine par une étude théorique à l'aide d'une méthode *ab initio* SCF-LCAO-MO [1, 5]. De telles études n'ont été effectuées antérieurement que sur la molécule d'ammoniac, par des méthodes variées [6]. Nous donnons dans le présent article une description détaillée de nos résultats sur l'inversion de l'azote pyramidal dans l'aziridine (éthylène-imine) I [5] et dans l'oxaziridine II.



2. Résultats

2.1. Méthode de calcul

Les calculs effectués sont du type SCF-LCAO-MO utilisant une base de fonctions gaussiennes. Le programme IBMOL a été utilisé dans la version CDC 3600¹.

La base de fonctions gaussiennes employées comprend 9 orbitales *s* et 5 orbitales *p* pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène, et 4 orbitales *s* pour l'atome d'hydrogène. Les exposants utilisés pour les fonctions gaussiennes sont ceux calculés par Huzinaga [7]. On obtient ainsi 92 et 84 fonctions gaussiennes pour I et II respectivement.

Par combinaison linéaire de ces ensembles de fonctions de base on construit ensuite respectivement 40 et 36 fonctions «contractées» [8]². Les coefficients du

¹ Une documentation supplémentaire peut être obtenue auprès de l'un des auteurs (A.V.).

² Une étude détaillée a montré que la contraction en elle-même n'affecte pas sérieusement la qualité d'un calcul; cependant l'utilisation d'une mauvaise contraction peut conduire à des résultats médiocres [9].

Tableau 1. Fonctions gaussiennes pour l'aziridine

Centre	Type	Fonctions non contractées		Fonctions contractées	
		N°	exposant	N°	coefficient de contraction
N	1s	1	5909,44	γ_1	0,00119
		2	887,451		0,00909
		3	204,749		0,04411
		4	59,8376		0,15043
		5	19,9981		0,35658
	1s'	6	7,19274	γ_2	0,44611
		7	2,68598		0,14553
	2s	8	0,70004	γ_3	1,0
		9	0,21329		γ_4
C ₁ , C ₂	1s	10, 19	4232,61	γ_5, γ_9	0,00122
		11, 20	634,882		0,00934
		12, 21	146,097		0,04534
		13, 22	42,4974		0,15459
		14, 23	14,1892		0,35867
	1s'	15, 24	5,14773	γ_6, γ_{10}	0,43809
		16, 25	1,96655		0,14581
	2s	17, 26	0,49624	γ_7, γ_{11}	1,0
		18, 27	0,15331		γ_8, γ_{12}
	H ₁ , H ₂ , H ₃ , H ₄ , H ₅	1s	28, 32, 36, 40, 44	13,3615	$\gamma_{13}, \gamma_{15}, \gamma_{17}, \gamma_{19}, \gamma_{21}$
29, 33, 37, 41, 45			2,01330	0,13424	
30, 34, 38, 42, 46			0,453757	0,47449	
31, 35, 39, 43, 47			0,123317	1,0	
1s'				$\gamma_{14}, \gamma_{16}, \gamma_{18}, \gamma_{20}, \gamma_{22}$	
N	2p _x	48	26,7860	γ_{23}	0,01452
		49	5,95635		0,09258
		50	1,70740		0,31026
	2p _{x'}	51	0,53136	γ_{24}	0,50679
		52	0,16537		0,31773
	2p _y	63—65	a	γ_{29}	a
	2p _{y'}	66—67	a	γ_{30}	a
	2p _z	78—80	a	γ_{35}	a
	2p _{z'}	81—82	a	γ_{36}	a
	C ₁ , C ₂	2p _x	53, 58	18,1557	γ_{25}, γ_{27}
54, 59			3,98640	0,09150	
55, 60			1,14293	0,30611	
2p _{x'}		56, 61	0,35945	γ_{26}, γ_{28}	0,50734
		57, 62	0,11460		0,31735
2p _y		68—70, 73—75	a	γ_{31}, γ_{33}	a
2p _{y'}		71—72, 76—77	a	γ_{32}, γ_{34}	a
2p _z		83—85, 88—90	a	γ_{37}, γ_{39}	a
2p _{z'}		86—87, 91—92	a	γ_{38}, γ_{40}	a

^a Mêmes exposants et coefficients de contraction que les fonctions 2p_x correspondantes.

développement utilisés pour les ensemble de fonctions contractées sont empruntés aux fonctions d'onde atomiques [7]. Les orbitales gaussiennes non-contractées et contractées, les exposants et les coefficients de la contraction sont donnés dans les Tableaux 1 et 2 pour l'aziridine et pour l'oxaziridine respectivement.

Tableau 2. *Fonctions gaussiennes pour l'oxaziridine*

Centre	Type	Fonctions non contractées		Fonctions contractées	
		N°	exposant	N°	coefficient de contraction
N	1s, 2s	1—9	a	$\gamma_1 - \gamma_4$	a
O	1s	10	7816,54	γ_5	0,00118
		11	1175,82		0,00897
		12	273,188		0,04287
		13	81,1696		0,14389
	1s'	14	27,1836	γ_6	0,35555
		15	9,53223		0,46137
		16	3,41364		0,14017
		17	0,93978		γ_7
	2s'	18	0,28461	γ_8	1,0
C	1s, 2s	19—27	a	$\gamma_9 - \gamma_{12}$	a
H ₁ , H ₂ , H ₃	1s	28—39	a	$\gamma_{13} - \gamma_{18}$	a
N	2p _x	40—44	a	γ_{19}, γ_{20}	a
	2p _y	55—59	a	γ_{25}, γ_{26}	a
	2p _z	70—74	a	γ_{31}, γ_{32}	a
O	2p _x	45	35,1832	γ_{21}	0,01541
		46	7,90403		0,09774
		47	2,30512		0,31066
	2p _{x'}	48	0,71706	γ_{22}	0,49376
		49	0,21373		0,33604
	2p _y	60—62	b	γ_{27}	b
		63—64	b	γ_{28}	b
		65—69	b	γ_{33}	b
75—77		b	γ_{34}	b	
C	2p _x	50—54	a	γ_{23}, γ_{24}	a
	2p _y	65—69	a	γ_{29}, γ_{30}	a
	2p _z	80—84	a	γ_{35}, γ_{36}	a

^a Mêmes exposants et coefficients de contraction que dans le cas de l'aziridine (Tableau 1).

^b Mêmes exposants et coefficients de concentration que les fonctions 2p_x correspondantes.

Tableau 3. *Orbitales de symétrie pour l'aziridine^a*

$\chi_1 = \gamma_1$	$\chi_{11} = \gamma_{15} + \gamma_{19}$	$\chi_{21} = \gamma_{35}$	$\chi_{31} = \gamma_{15} - \gamma_{19}$
$\chi_2 = \gamma_2$	$\chi_{12} = \gamma_{16} + \gamma_{20}$	$\chi_{22} = \gamma_{36}$	$\chi_{32} = \gamma_{16} - \gamma_{20}$
$\chi_3 = \gamma_3$	$\chi_{13} = \gamma_{21}$	$\chi_{23} = \gamma_{37} + \gamma_{39}$	$\chi_{33} = \gamma_{25} - \gamma_{27}$
$\chi_4 = \gamma_4$	$\chi_{14} = \gamma_{22}$	$\chi_{24} = \gamma_{38} + \gamma_{40}$	$\chi_{34} = \gamma_{26} - \gamma_{28}$
$\chi_5 = \gamma_5 + \gamma_9$	$\chi_{15} = \gamma_{23}$	$\chi_{25} = \gamma_5 - \gamma_9$	$\chi_{35} = \gamma_{29}$
$\chi_6 = \gamma_6 + \gamma_{10}$	$\chi_{16} = \gamma_{24}$	$\chi_{26} = \gamma_6 - \gamma_{10}$	$\chi_{36} = \gamma_{30}$
$\chi_7 = \gamma_7 + \gamma_{11}$	$\chi_{17} = \gamma_{25} + \gamma_{27}$	$\chi_{27} = \gamma_7 - \gamma_{11}$	$\chi_{37} = \gamma_{31} + \gamma_{33}$
$\chi_8 = \gamma_8 + \gamma_{12}$	$\chi_{18} = \gamma_{26} + \gamma_{28}$	$\chi_{28} = \gamma_8 - \gamma_{12}$	$\chi_{38} = \gamma_{32} + \gamma_{34}$
$\chi_9 = \gamma_{13} + \gamma_{17}$	$\chi_{19} = \gamma_{31} - \gamma_{33}$	$\chi_{29} = \gamma_{13} - \gamma_{17}$	$\chi_{39} = \gamma_{37} - \gamma_{39}$
$\chi_{10} = \gamma_{14} + \gamma_{18}$	$\chi_{20} = \gamma_{32} - \gamma_{34}$	$\chi_{30} = \gamma_{14} - \gamma_{18}$	$\chi_{40} = \gamma_{38} - \gamma_{40}$

^a Les orbitales χ_1 à χ_{24} et χ_{25} à χ_{40} appartiennent respectivement aux représentations irréductibles A' et A'' du groupe C_s.

L'ensemble des fonctions gaussiennes contractées est ensuite converti en fonctions de symétrie qui se transforment suivant les représentations irréductibles du groupe C_s pour les formes pyramidales de l'aziridine, et du groupe C_{2v} pour la configuration «plane» ($\varphi = 0^\circ$; voir ci-dessous). Ces fonctions de symétrie sont données dans le Tableau 3 pour l'aziridine uniquement. Pour l'oxaziridine, aucun élément de symétrie n'a été considéré.

2.2. Géométrie des molécules d'aziridine et d'oxaziridine

Les longueurs de liaisons et les angles interatomiques pour l'aziridine ont été tirées de l'étude du spectre de micro-ondes [10]. Les coordonnées des divers atomes sont données dans le Tableau 4; plusieurs positions de l'hydrogène H_5 , correspondant à différentes valeurs de l'angle φ entre la direction $N-H_5$ et la direction de la bissectrice de l'angle CNC, ont été considérées (cf. Tableau 4). La valeur expérimentale de φ est 68° [10] pour l'aziridine.

Il n'existe actuellement aucune donnée expérimentale pour l'oxaziridine (qui, à notre connaissance, n'a pas encore été préparée: [11] p. 42), mais de nombreux dérivés substitués ont été synthétisés [11]. Nous avons utilisé la longueur C-O de l'oxirane (oxyde d'éthylène) [12], les longueurs C-N et N-H de l'aziridine [10], et la longueur C-H commune à l'oxirane et à l'aziridine. Le passage du méthanol et de la méthylamine à l'oxirane et à l'aziridine respectivement conduit à un léger allongement des liaisons C-O et C-N, le facteur d'allongement (1,007) étant la même dans les deux cas dans les limites des précisions expérimentales. Nous avons utilisé pour la longueur N-O dans l'oxaziridine une valeur de 1,380 Å obtenue en multipliant la longueur N-O dans l'O-méthylhydroxylamine (CH_3-O-NH_2) (1,37 Å) [13] par le même facteur correctif. Nous avons placé la liaison N-H dans le plan bissecteur de l'angle CNO et les deux liaisons C-H dans le plan bissecteur de l'angle OCN, et nous avons utilisé un angle HCH de $116^\circ 30'$. (Cet angle est la moyenne entre ceux de l'aziridine ($116^\circ 42'$) [10] et de

Tableau 4. Aziridine: Géométrie et coordonnées (en u.a.) des atomes

Atome	Coordonnées			Géométrie [8]
	x	y	z	
N	0,0	0,0	0,0	$r(N-H) = 1,000 \text{ \AA} = 1,889760 \text{ u.a.}$
C ₁	-2,439590	1,398420	0,0	$r(C-C) = 1,480 \text{ \AA} = 2,796845 \text{ u.a.}$
C ₂	-2,439590	-1,398420	0,0	$r(C-N) = 1,488 \text{ \AA} = 2,811963 \text{ u.a.}$
H ₁	-2,823290	2,401470	1,742230	$r(C-H) = 1,083 \text{ \AA} = 2,046610 \text{ u.a.}$
H ₂	-2,823290	2,401470	-1,742230	$\widehat{HCH} = 116^\circ 42'$
H ₃	-2,823290	-2,401470	1,742230	$(HCH, CC) = 159^\circ 4'$
H ₄	-2,823290	-2,401470	-1,742230	$(CNC, NH) = \varphi$
H ₅	$\varphi = 0^\circ$	1,889760	0,0	
	20°	1,775789	0,0	0,646336
	40°	1,447632	0,0	1,214719
	60°	0,944880	0,0	1,636589
	68°	0,707920	0,0	1,752150
	75°	0,489108	0,0	1,825376
	90°	0,0	0,0	1,889760

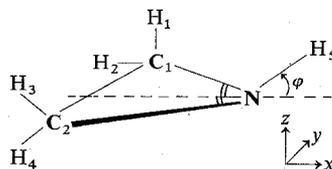


Tableau 5. Oxaziridine: Géométrie et coordonnées (en u.a.) des atomes

Atomes	Coordonnées			Géométrie (cf. texte)
	x	y	z	
N	0,0	0,0	0,0	$r(\text{N-H}) = 1,000 \text{ \AA} = 1,889760 \text{ u.a.}$
O	-2,259692	1,301952	0,0	$r(\text{C-N}) = 1,488 \text{ \AA} = 2,811963 \text{ u.a.}$
C	-2,436538	-1,403844	0,0	$r(\text{C-O}) = 1,435 \text{ \AA} = 2,711806 \text{ u.a.}$
H ₁	-3,006070	-2,318140	1,740335	$r(\text{N-O}) = 1,380 \text{ \AA} = 2,607869 \text{ u.a.}$
H ₂	-3,006070	-2,318140	-1,740335	$r(\text{C-H}) = 1,083 \text{ \AA} = 2,046610 \text{ u.a.}$
H ₃	$\varphi = 0^\circ$	1,889760	0,0	$\widehat{\text{HCH}} = 116^\circ 30'$
	35°	1,547997	0,0	$(\text{HCH, CN}) = (\text{HCH, CO}) = 151^\circ 51'$
	64°	0,828414	0,0	$(\text{CNO, NH}) = \varphi$
	75°	0,489108	0,0	

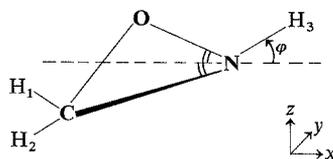


Tableau 6. Aziridine: Grandeurs énergétiques (en u.a.)

Angle φ	0°	20°	40°	60°	68°	75°	90°
T	132,7850	132,8037	132,8494	132,9051	132,9297	132,9534	133,0175
V_{nn}	75,4120	75,4572	75,5983	75,8523	75,9923	76,1360	76,5226
V_{ne}	-461,0662	-461,1219	-461,3163	-461,7125	-461,9434	-462,1852	-462,8474
V_{ee}	119,9492	119,9355	119,9302	120,0065	120,0728	120,1500	120,3810
$V_{\text{tot}} = V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}$	-265,7050	-265,7292	-265,7879	-265,8537	-265,8784	-265,8992	-265,9438
$V_{ne} + T$	-328,2812	-328,3182	-328,4669	-328,8074	-329,0138	-329,2317	-329,8299
$V_{nn} + V_{ne} + T$	-252,8692	-252,8610	-252,8687	-252,9551	-253,0215	-253,0957	-253,3073
E_{tot}^a	-132,9200	-132,9255	-132,9385	-132,9486	-132,9487	-132,9457	-132,9263
e^b (1a)	-15,5129	-15,5205	-15,5395	-15,5617	-15,5700	-15,5767	-15,5890
(2a)	-11,2824	-11,2825	-11,2826	-11,2831	-11,2836	-11,2844	-11,2876
(1b)	-11,2817	-11,2818	-11,2819	-11,2823	-11,2829	-11,2837	-11,2869
(3a)	-1,2248	-1,2315	-1,2485	-1,2709	-1,2808	-1,2900	-1,3123
(4a)	-0,8982	-0,9012	-0,9068	-0,9100	-0,9099	-0,9092	-0,9056
(2b)	-0,8380	-0,8399	-0,8444	-0,8498	-0,8520	-0,8541	-0,8593
(5a)	-0,6730	-0,6821	-0,6922	-0,7027	-0,7073	-0,7118	-0,7239
(6a)	-0,6726	-0,6645	-0,6560	-0,6454	-0,6404	-0,6358	-0,6265
(3b)	-0,5312	-0,5329	-0,5369	-0,5419	-0,5441	-0,5463	-0,5517
(7a)	-0,4832	-0,4852	-0,4903	-0,4964	-0,4985	-0,4998	-0,4992
(4b)	-0,4459	-0,4494	-0,4578	-0,4678	-0,4716	-0,4748	-0,4813
(8a)	-0,3474	-0,3523	-0,3662	-0,3853	-0,3929	-0,3992	-0,4107

^a $E_{\text{tot}}(\varphi = 64^\circ) = -132,9491 \text{ u.a.}$ (valeur calculée par interpolation entre $\varphi = 60^\circ$ et $\varphi = 68^\circ$).

^b Les lettres a et b désignent les orbitales moléculaires appartenant respectivement aux représentations irréductibles A' et A'' du groupe C_s .

l'oxirane ($116^\circ 18'$) [12].) Géométrie et coordonnées des atomes de la molécule d'oxaziridine sont données dans le Tableau 5; plusieurs positions de l'hydrogène H₃, correspondants à différentes valeurs de l'angle φ entre la direction N-H₃ et la direction de la bissectrice de l'angle CNO, ont été considérées (cf. Tableau 5).

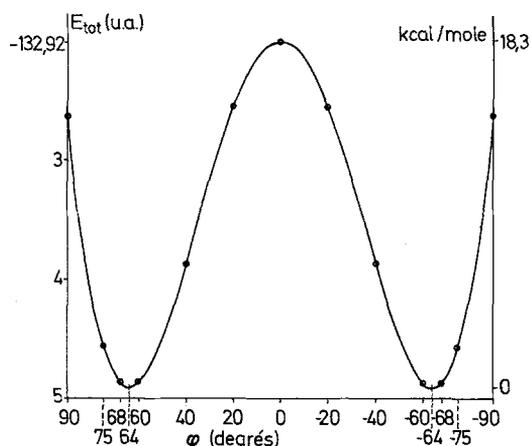


Fig. 1. Aziridine: Variation de l'énergie totale E_{tot} lors de l'inversion de l'azote

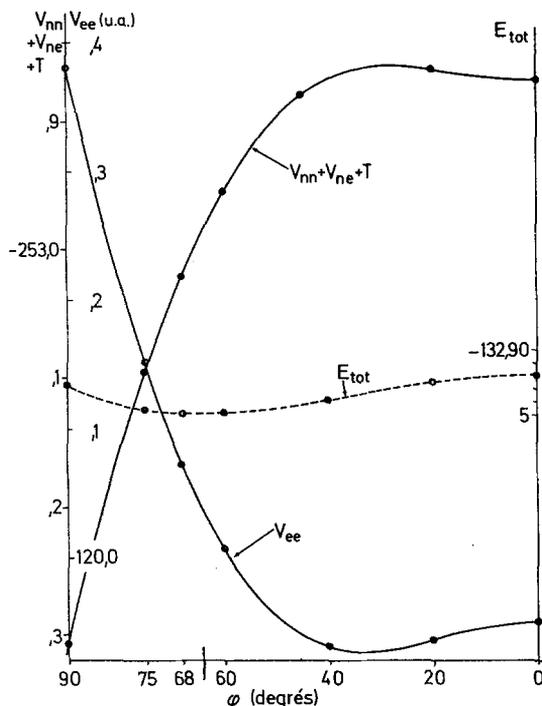


Fig. 2. Aziridine: Variations des termes énergétiques $V_{nn} + V_{ne} + T$, V_{ee} et E_{tot} lors de l'inversion de l'azote

2.3. Résultats des calculs

Aziridine

Nous avons effectué les calculs pour plusieurs valeurs de l'angle φ : 0° , 20° , 40° , 60° , 68° , 75° et 90° . Le Tableau 6 rassemble les résultats suivants pour toutes les valeurs de φ : énergie cinétique T , potentiel de répulsion nucléaire V_{nn} , interactions électron-noyau V_{ne} , interactions biélectroniques V_{ee} , énergie potentielle $V_{tot} = V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}$, énergie monoélectronique totale $V_{ne} + T$, énergie monoélectronique + potentiel nucléaire $V_{nn} + V_{ne} + T$, énergie totale du système E_{tot} , énergies monoélectroniques ϵ des orbitales moléculaires.

La variation de l'énergie totale en fonction de l'angle φ entre $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$ a été représentée par un polynôme de régression de degré 12:

$$E_{tot}(\varphi) = -132,9200 - 0,0474 \cdot \varphi^2 + 0,0177 \cdot \varphi^4 + 0,0058 \cdot \varphi^6 - 0,0059 \cdot \varphi^8 + 0,0023 \cdot \varphi^{10} - 0,0003 \cdot \varphi^{12}$$

(dans cette expression φ est exprimé en radians). La position du minimum d'énergie a été déterminée à l'aide de cette expression analytique. On obtient $\varphi = 64^\circ 18'$ (la valeur expérimentale étant de 68° [10]); l'énergie totale correspondante est de $-132,9491$ u.a. Cette énergie étant très proche de celle de la forme $\varphi = 68^\circ$, nous n'avons pas jugé nécessaire de refaire un calcul complet pour $\varphi = 64^\circ 18'$ (par la suite nous utiliserons $\varphi = 64^\circ$).

La courbe de potentiel $E_{tot} = f(\varphi)$ est représentée dans la Fig. 1. La Fig. 2 représente la variation des termes E_{tot} , V_{ee} et $V_{nn} + V_{ne} + T$ en fonction de φ . On

Tableau 7. Aziridine: Analyse des populations atomiques

φ	Orbitales atomiques		Orbitales moléculaires								Total		Populations totales				
	1a	2a	1b	3a	4a	2b	5a	6a	3b	7a	4b	8a					
$\varphi = 68^\circ$	N	1s+2s	2,000	0,000	0,000	0,506	0,000	0,000	0,034	0,039	0,000	0,075	0,000	0,175	{1s: 1,980 2s: 1,804	N	7,623
	C ₁ , C ₂	1s+2s	0,000	1,000	1,000	0,266	0,351	0,517	0,023	0,051	0,000	0,002	-0,008	0,005	{1s: 1,981 2s: 1,226	C ₁ , C ₂	6,286
	H ₁ , H ₃	1s	0,000	0,000	0,000	0,027	0,049	0,147	0,176	0,007	0,223	0,091	0,055	0,012	0,788		
	H ₂ , H ₄	1s	0,000	0,000	0,000	0,026	0,063	0,131	0,019	0,192	0,250	0,003	0,034	0,047	0,765		
	H ₅	1s	0,000	0,000	0,000	0,044	0,217	0,000	0,090	0,126	0,000	0,209	0,000	0,015	0,701	H ₁ , H ₃	0,788
	N	2p _x	0,000	0,000	0,000	0,133	0,080	0,000	0,044	0,335	0,000	0,044	0,000	0,549	1,185		
		2p _y	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,159	0,000	0,000	0,001	0,000	1,017	0,000	1,176		
		2p _z	0,000	0,000	0,000	0,020	0,097	0,000	0,326	0,003	0,000	0,431	0,000	0,602	1,479	H ₂ , H ₄	0,765
	C ₁ , C ₂	2p _x	0,000	0,000	0,000	0,034	0,072	0,001	0,038	0,039	0,001	0,178	0,366	0,161	0,889		
		2p _y	0,000	0,000	0,000	0,072	0,010	0,124	0,037	0,309	0,001	0,299	0,044	0,087	0,982		
		2p _z	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004	0,001	0,461	0,151	0,526	0,048	0,000	0,018	1,208	H ₅	0,701
	Total		2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	24,000		24,000
	$\varphi = 0^\circ$	N	1s+2s	2,000	0,000	0,000	0,823	0,641	0,000	-0,002	0,000	0,000	0,020	0,000	0,000	{1s: 1,982 2s: 1,500	N
C ₁ , C ₂		1s+2s	0,000	1,000	1,000	0,344	0,252	0,502	0,102	0,000	0,000	0,004	-0,004	0,000	{1s: 1,981 2s: 1,218	C ₁ , C ₂	6,223
H ₁ , H ₃		1s	0,000	0,000	0,000	0,027	0,046	0,143	0,088	0,122	0,241	0,028	0,039	0,060	0,792		
H ₂ , H ₄		1s	0,000	0,000	0,000	0,027	0,046	0,143	0,088	0,122	0,241	0,028	0,039	0,060	0,792		
H ₅		1s	0,000	0,000	0,000	0,058	0,279	0,000	0,186	0,000	0,000	0,123	0,000	0,000	0,646	H ₁ , H ₃	0,792
N		2p _x	0,000	0,000	0,000	0,114	0,228	0,000	0,563	0,000	0,000	0,241	0,000	0,000	1,145		
		2p _y	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,144	0,000	0,000	0,000	0,000	1,035	0,000	1,179		
		2p _z	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,228	0,000	0,000	0,000	1,706	1,934	H ₂ , H ₄	0,792
C ₁ , C ₂		2p _x	0,000	0,000	0,000	0,030	0,076	0,000	0,114	0,000	0,000	0,254	0,374	0,000	0,848		
		2p _y	0,000	0,000	0,000	0,076	0,007	0,140	0,235	0,000	0,000	0,496	0,034	0,000	0,988		
		2p _z	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,642	0,519	0,000	0,000	0,000	0,027	1,188	H ₅	0,646
Total			2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	24,000		24,000

remarque que les phases relatives des termes V_{ee} et $V_{nn} + V_{ne} + T$ sont opposées et que la pente de leur courbe de variation en fonction de φ s'annule deux fois: pour $\varphi \cong 30^\circ$ et pour $\varphi = 0^\circ$.

Nous avons vérifié que ces phases relatives sont *invariantes* lorsqu'on applique un terme correctif pour satisfaire le théorème du viriel ("scaling"), comme c'est aussi le cas pour les barrières de rotation calculées par Fink et Allen, qui ont suggéré une analyse de ce type pour les composantes de l'énergie totale [2, 14]. Une telle correction affecte principalement la variation de T en fonction de φ , mais le facteur de correction $\eta = -V/2T$ ne diffère de l'unité que de 0,0005 au maximum. Nous n'avons pas jugé utile d'inclure les détails des termes énergétiques

Tableau 8. Aziridine: Analyse des populations de recouvrement

φ	Liaison	Orbitales moléculaires												Total
		1a	2a	1b	3a	4a	2b	5a	6a	3b	7a	4b	8a	
$\varphi = 68^\circ$	C-N	0,000	0,000	0,000	0,279	-0,170	0,075	0,104	0,032	0,000	-0,108	0,237	-0,133	0,316
	C-C	0,000	0,000	0,001	0,125	0,275	-0,145	0,143	0,077	-0,258	0,292	-0,398	0,155	0,267
	C ₁ -H ₁	0,000	0,000	0,000	0,016	0,058	0,171	0,185	0,012	0,226	0,078	0,003	0,010	0,759
	C ₁ -H ₂	0,000	0,000	0,000	0,015	0,069	0,149	0,021	0,221	0,251	0,002	0,000	0,025	0,752
	N-H ₅	0,000	0,000	0,000	0,061	0,276	0,000	0,058	0,131	0,000	0,086	0,000	-0,003	0,609
	Total ^a	0,000	0,000	0,001	0,900	0,464	0,648	0,871	0,604	0,468	0,189	0,098	-0,125	4,118
$\varphi = 0^\circ$	C-N	0,000	0,000	0,000	0,283	-0,081	0,069	0,033	0,093	0,000	-0,159	0,244	-0,092	0,390
	C-C	0,000	0,000	0,001	0,171	0,186	-0,098	0,000	0,197	-0,247	0,475	-0,362	0,011	0,335
	C ₁ -H ₁	0,000	0,000	0,000	0,020	0,049	0,161	0,111	0,121	0,238	0,018	0,002	0,035	0,756
	C ₁ -H ₂	0,000	0,000	0,000	0,020	0,049	0,161	0,111	0,121	0,238	0,018	0,002	0,035	0,756
	N-H ₅	0,000	0,000	0,000	0,060	0,334	0,000	0,204	0,000	0,000	0,058	0,000	0,000	0,656
	Total ^a	0,000	0,000	0,001	0,970	0,572	0,696	0,605	0,929	0,473	0,225	0,134	-0,256	4,350

^a Y compris les populations de recouvrement entre atomes non liés.

après correction, les énergies totales étant pratiquement inchangées (variations $\leq 0,02$ kcal/mole), de même que les phases relatives de V_{ee} et de $V_{nn} + V_{ne} + T$ (cf. Réf. [14] pour une discussion détaillée de l'invariance des divers termes).

Nous ne donnons pas ici les coefficients des développements SCF des orbitales moléculaires. Les Tableaux 7 et 8 donnent respectivement les populations atomiques et les populations de recouvrement.

Les Fig. 3, 4 et 5 donnent respectivement la variation des coefficients des orbitales atomiques contractées dans l'orbitale moléculaire 8a (qui correspond en première approximation au doublet libre de l'azote (voir ci-dessous)], la variation des populations atomiques et la variation des populations de recouvrement en fonction de l'angle φ .

On peut obtenir les valeurs des diverses grandeurs pour $\varphi = 64^\circ$ (minimum calc.) à l'aide des courbes des Fig. 1—5. Certaines de ces valeurs seront données lorsqu'elles pourront présenter un intérêt. Cependant, d'une façon générale, nous utiliserons pour le minimum les résultats obtenus pour $\varphi = 68^\circ$.

Finalement le Tableau 12 rassemble les propriétés moléculaires calculées et expérimentales quand ces dernières sont connues.

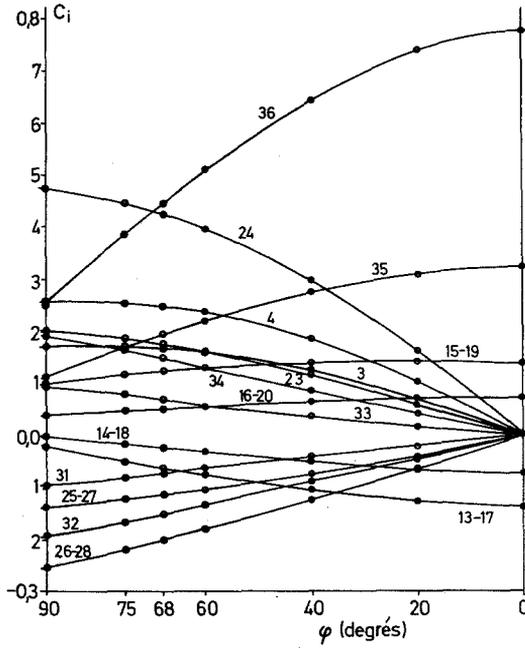


Fig. 3. Aziridine: Variation des coefficients des orbitales contractées dans l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (8a). Les coefficients proches de zéro n'ont pas été représentés

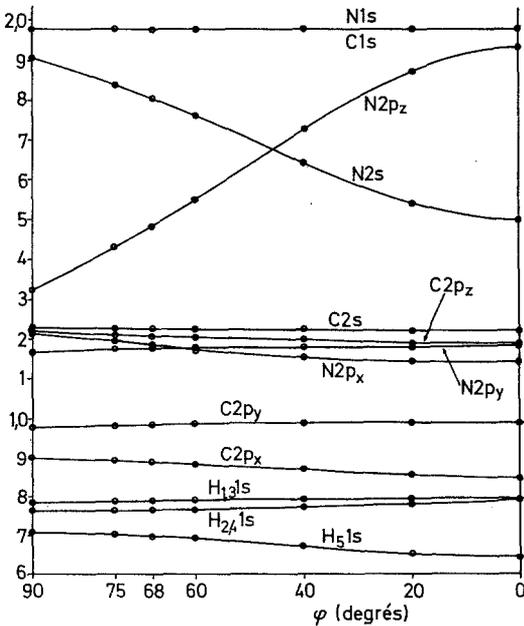


Fig. 4. Aziridine: Variation des populations atomiques lors de l'inversion de l'azote

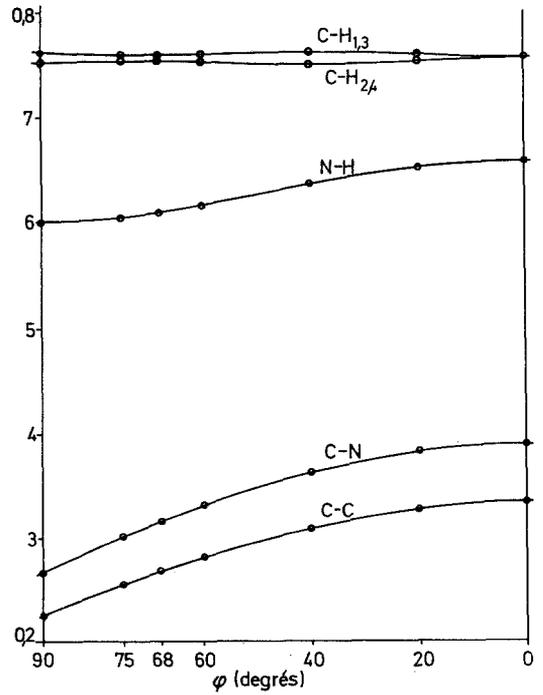


Fig. 5. Aziridine: Variation des populations de recouvrement lors de l'inversion de l'azote

Oxaziridine

Les calculs ont été effectués pour quatre conformations de l'oxaziridine correspondant aux valeurs $\varphi = 0^\circ, 35^\circ, 64^\circ, 75^\circ$.

Les Tableaux 9, 10 et 11 rassemblent respectivement les termes énergétiques, les populations atomiques et les populations de recouvrement pour les quatre formes.

La variation de l'énergie totale en fonction de l'angle φ entre $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$ a été représentée par un polynôme de régression de degré 6 :

$$E_{\text{tot}}(\varphi) = -168,6466 - 0,0832 \cdot \varphi^2 + 0,0395 \cdot \varphi^4 - 0,0045 \cdot \varphi^6$$

(dans cette expression φ est exprimé en radians). La position du minimum d'énergie a été calculée à l'aide de cette expression. On obtient $\varphi = 67^\circ 27'$, l'énergie totale correspondante étant de $-168,6982$ u.a. Cette énergie étant très proche de celle de la forme $\varphi = 64^\circ$, nous n'avons pas jugé nécessaire de refaire un calcul complet pour $\varphi = 67^\circ 27'$ (par la suite, nous utiliserons $\varphi = 67^\circ 30'$). La courbe de potentiel $E_{\text{tot}} = f(\varphi)$ est représentée dans la Fig. 6.

Les Fig. 7, 8, 9 et 10 représentent respectivement les variations (en fonction de l'angle φ) des termes énergétiques, des coefficients des orbitales contractées dans l'orbitale moléculaire de plus haute énergie 12a, des populations atomiques et des populations de recouvrement. On remarque que, dans ce cas également, les phases relatives des termes V_{ee} et $V_{nn} + V_{ne} + T$ sont opposées. Nous avons aussi vérifié que ces phases ainsi que les énergies totales restent inchangées lorsqu'on applique le théorème du viriel (voir ci-dessus et [14]).

Tableau 9. Oxaziridine: Grandeurs énergétiques (u.a.)

Angle φ	0°	35°	64°	75°
T	168,6332	168,6842	168,7625	168,8037
V_{nn}	74,7443	74,8947	75,2868	75,5209
V_{ne}	-546,7165	-546,8450	-547,4352	-547,8491
V_{ee}	134,6924	134,5937	134,6880	134,8283
$V_{\text{tot}} = V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}$	-337,2798	-337,3566	-337,4603	-337,4999
$V_{ne} + T$	-378,0834	-378,1608	-378,6726	-379,0453
$V_{nn} + V_{ne} + T$	-303,3390	-303,2661	-303,3858	-303,5244
E_{tot}^a	-168,6466	-168,6724	-168,6978	-168,6961
ε (1a)	-20,6195	-20,6261	-20,6305	-20,6305
(2a)	-15,5825	-15,6116	-15,6477	-15,6583
(3a)	-11,3549	-11,3582	-11,3609	-11,3619
(4a)	-1,4863	-1,5041	-1,5277	-1,5370
(5a)	-1,0180	-1,0372	-1,0576	-1,0626
(6a)	-0,9218	-0,9298	-0,9375	-0,9394
(7a)	-0,7111	-0,7322	-0,7494	-0,7558
(8a)	-0,7065	-0,6924	-0,6781	-0,6721
(9a)	-0,5923	-0,5999	-0,6039	-0,6012
(10a)	-0,5204	-0,5263	-0,5381	-0,5442
(11a)	-0,4726	-0,4832	-0,4921	-0,4926
(12a)	-0,3633	-0,3858	-0,4247	-0,4388

^a $E_{\text{tot}}(\varphi = 67^\circ 30') = -168,6982$ u.a. (valeur calculée par interpolation entre $\varphi = 64^\circ$ et $\varphi = 75^\circ$).

Tableau 10 (continuation)

φ	Orbitales atomiques	Orbitales moléculaires										Total	Populations totales				
		1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	9a	10a			11a	12a		
$\varphi = 0^\circ$	O	1s+2s	2,000	0,000	0,000	1,165	0,450	0,092	0,178	0,000	0,001	0,000	0,055	0,000	{1s: 1,979 2s: 1,963	O	8,399
	N	1s+2s	0,000	2,000	0,000	0,334	0,994	0,086	0,003	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	{1s: 1,981 2s: 1,445	N	7,512
	C	1s+2s	0,000	0,000	2,000	0,099	0,043	0,925	0,000	0,098	0,000	0,000	0,007	0,000	{1s: 1,981 2s: 1,190	C	5,949
O	H ₁	1s	0,000	0,000	0,000	0,016	0,005	0,202	0,051	0,150	0,068	0,007	0,008	0,008	0,770	H ₁	0,770
	H ₂	1s	0,000	0,000	0,000	0,016	0,005	0,202	0,051	0,150	0,068	0,007	0,008	0,008	0,770	H ₂	0,770
	H ₃	1s	0,000	0,000	0,000	0,023	0,231	0,054	0,201	0,000	0,064	0,000	0,028	0,000	0,600	H ₃	0,600
N	O	2p _x	0,000	0,000	0,000	0,034	0,076	0,068	0,193	0,000	0,635	0,000	0,114	0,000	1,121	H ₁	1,359
		2p _y	0,000	0,000	0,000	0,111	0,001	0,120	0,250	0,000	0,365	0,000	0,513	0,000	1,978	H ₁	1,359
		2p _z	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,591	0,000	0,895	0,000	0,492	1,082	H ₁	1,359
C		2p _x	0,000	0,000	0,000	0,127	0,056	0,071	0,656	0,000	0,137	0,000	0,035	0,000	1,027	H ₂	0,770
		2p _y	0,000	0,000	0,000	0,003	0,036	0,118	0,017	0,000	0,209	0,000	0,645	0,000	1,027	H ₂	0,770
		2p _z	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,293	0,000	0,195	0,000	1,490	1,978	H ₂	0,770
Total		2p _x	0,000	0,000	0,000	0,011	0,084	0,021	0,206	0,000	0,001	0,000	0,524	0,000	0,846	H ₃	0,600
		2p _y	0,000	0,000	0,000	0,061	0,020	0,042	0,098	0,000	0,452	0,000	0,058	0,000	0,732	H ₃	0,600
		2p _z	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,817	0,000	0,380	0,000	0,003	1,199	H ₃	0,600
	Total		2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	24,000		24,000

Tableau 11. Oxaziridine: Analyse des populations de recouvrement

φ	Liaison	Orbitales moléculaires											Total	
		1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	9a	10a	11a		12a
$\varphi = 64^\circ$	N-O	0,000	0,000	0,000	0,436	-0,398	0,115	0,111	0,033	0,186	0,132	-0,168	-0,342	0,102
	C-N	0,000	0,000	0,000	0,068	0,151	-0,025	0,126	0,016	-0,190	-0,059	0,284	-0,058	0,313
	C-O	0,000	0,000	0,000	0,123	0,000	-0,024	0,145	0,047	0,121	-0,194	-0,083	0,042	0,175
	C-H ₁	0,000	0,000	0,000	0,003	0,004	0,232	0,166	-0,001	0,187	0,148	0,013	0,002	0,753
	C-H ₂	0,000	0,000	0,000	0,003	0,002	0,223	0,031	0,265	0,000	0,216	0,004	0,000	0,743
	N-H ₃	0,000	0,000	0,000	0,018	0,237	0,050	0,092	0,112	0,086	0,000	0,027	-0,015	0,609
	Total ^a	0,000	0,001	0,001	0,699	0,004	0,590	0,694	0,394	0,335	0,117	0,016	-0,372	2,478
	$\varphi = 0^\circ$	N-O	0,000	0,000	0,000	0,392	-0,257	0,095	-0,035	0,101	0,192	0,168	-0,133	-0,448
C-N		0,000	0,000	0,000	0,067	0,176	0,018	-0,002	0,128	-0,198	-0,109	0,338	-0,045	0,374
C-O		0,000	0,000	0,000	0,147	-0,028	-0,025	0,043	0,190	0,162	-0,226	-0,106	0,026	0,182
C-H ₁		0,000	0,000	0,000	0,004	0,005	0,224	0,072	0,156	0,064	0,224	0,000	0,007	0,755
C-H ₂		0,000	0,000	0,000	0,004	0,005	0,224	0,072	0,156	0,064	0,224	0,000	0,007	0,755
N-H ₃		0,000	0,000	0,000	0,017	0,274	0,064	0,236	0,000	0,050	0,000	0,010	0,000	0,651
Total ^a		0,000	0,000	0,001	0,685	0,184	0,626	0,338	0,755	0,311	0,116	0,076	-0,474	2,618

^a Y compris les populations de recouvrement entre atomes non liés.

Les valeurs de ces diverses grandeurs obtenues par interpolation pour $\varphi = 67^\circ 30'$ ne seront données que lorsqu'elles présenteront un intérêt. Sinon nous utiliserons pour le minimum les valeurs correspondant à $\varphi = 64^\circ$.

Le Tableau 12 rassemble les propriétés moléculaires calculées pour l'oxaziridine.

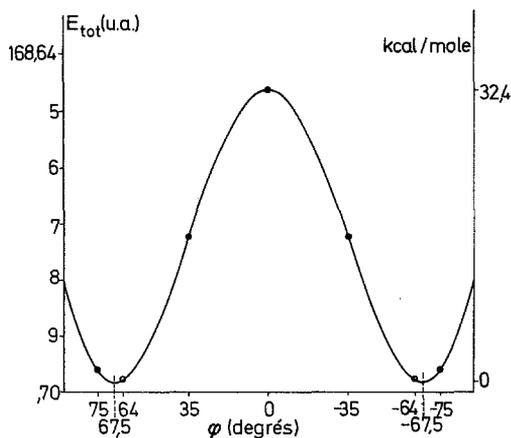


Fig. 6. Oxaziridine: Variation de l'énergie totale E_{tot} lors de l'inversion de l'azote

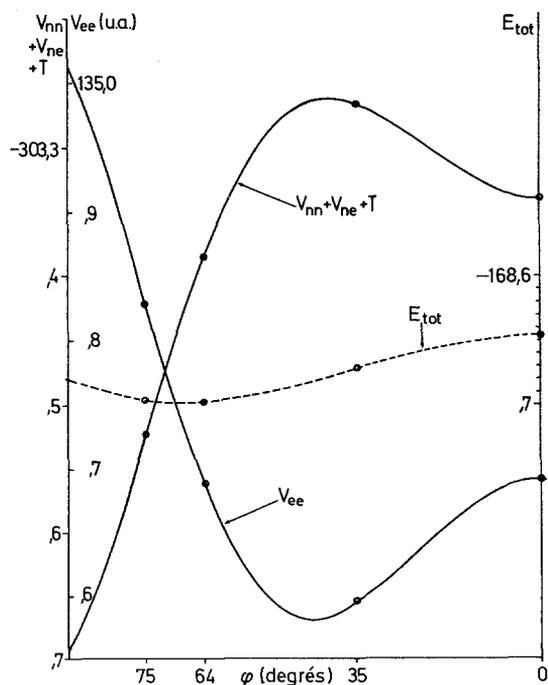


Fig. 7. Oxaziridine: Variations des termes énergétiques $V_{nn} + V_{ne} + T$, V_{ee} et E_{tot} lors de l'inversion de l'azote

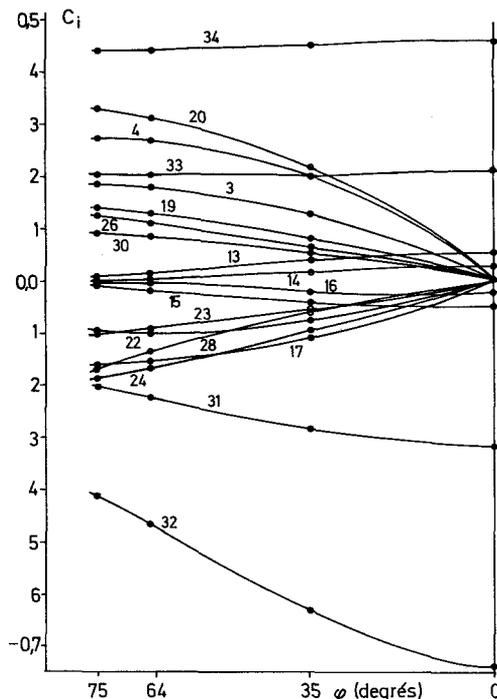


Fig. 8. Oxaziridine: Variation des coefficients des orbitales contractées dans l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (12a). Les coefficients proches de zéro n'ont pas été représentés

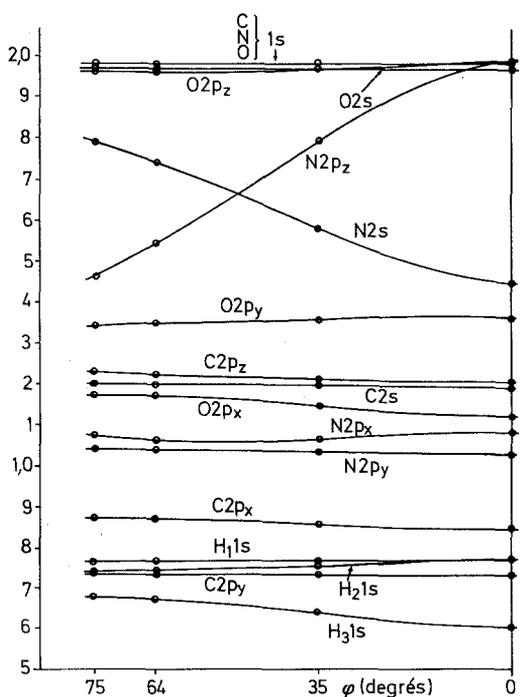


Fig. 9. Oxaziridine: Variation des populations atomiques lors de l'inversion de l'azote

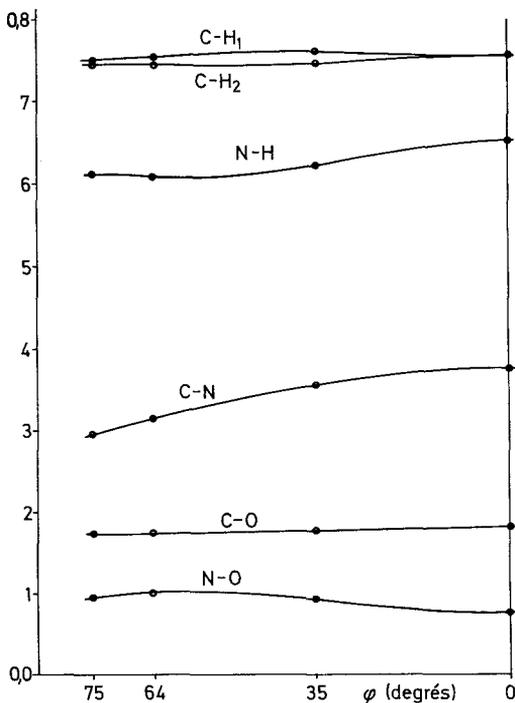


Fig. 10. Oxaziridine: Variation des populations de recouvrement lors de l'inversion de l'azote

Tableau 12. Propriétés calculées et données expérimentales

Propriétés	Aziridine		Oxaziridine	
	Valeurs calculées	Valeurs expérimentales	Valeurs calculées	Valeurs expérimentales
Energie moléculaire totale (forme la plus stable)	-132,9491 u.a. ^a	-133,6907 u.a. ^c	-168,6982 u.a. ^h	
Energie des atomes séparés	-132,9487 u.a. ^b		-168,6961 u.a. ⁱ	
Energie de liaison	-132,2622 u.a.	-132,5512 u.a.	-168,3787 u.a. ^j	
Angle φ optimum	64°	68° ^d	0,3195 u.a. = 200,6 kcal/mole ^h	
Energie moléculaire totale (état de transition, $\varphi = 0^\circ$)	0,6869 u.a. = 431,2 kcal/mole ^a	1,1394 u.a. = 715,2 kcal/mole	0,3174 u.a. = 199,2 kcal/mole ⁱ	
Barrière d'inversion	0,6865 u.a. = 430,9 kcal/mole ^b		67°30'	
Moment dipolaire	-132,9200 u.a.		-168,6466 u.a.	
Potentieux de première ionisation	0,0291 u.a. = 18,3 kcal/mole	12 kcal/mole ^e	0,0516 u.a. = 32,4 kcal/mole ^k	
	2,24 D ^a	16-19 kcal/mole ^e		
	2,31 D ^b	1,89 D ^f		
	10,69 eV ^b	9,85 eV ^g		
	12,83 eV ^b	11,85 eV ^g		
	13,56 eV ^b	12,60 eV ^g		
	14,81 eV ^b	13,55 eV ^g		
	17,42 eV ^b	15,95 eV ^g		
	19,24 eV ^b	17,45 eV ^g		
			3,37 D ^h	
			3,36 D ⁱ	
			11,56 eV ⁱ	

^a Valeurs pour $\varphi = 64^\circ$ (minimum théorique déterminé par interpolation).

^b Valeurs pour $\varphi = 68^\circ$ (minimum expérimental).

^c Voir note 3. — ^d Réf. [10]. — ^e Voir texte. — ^f Réf. [22]. — ^g Réf. [23].

^h Valeurs pour $\varphi = 67^\circ 30'$ (minimum théorique, déterminé par interpolation).

ⁱ Valeurs pour $\varphi = 64^\circ$ (correspondant au minimum théorique déterminé pour l'aziridine).

^j Valeur expérimentale: -168,6627 u.a.

^k Valeur expérimentale: $\geq 32 \pm 3$ kcal/mole [32] (voir texte).

3. Discussion

Avant de discuter les résultats obtenus, il paraît souhaitable de préciser la signification de ces calculs. Dans l'approximation des orbitales moléculaires où nous nous sommes placés, l'emploi d'une base de fonctions atomiques suffisamment large permettrait d'obtenir une fonction d'onde très proche de la fonction de Hartree-Fock. D'après les résultats obtenus pour les atomes [7], on sait que ceci nécessiterait au moins onze fonctions gaussiennes *s* et sept fonctions *p* pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène, et six fonctions *s* pour les atomes d'hydrogène. Il serait aussi nécessaire d'inclure des fonctions de polarisation telles que les fonction $2p$ sur les atomes d'hydrogène et $3d$ sur les atomes C, N et O. Cependant l'utilisation de bases étendues de ce type pour des molécules comme l'aziridine se heurterait à des problèmes de durée de calcul.

D'après les résultats des calculs effectués sur l'ammoniac [5] avec la même base, et la comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux pour l'aziridine (voir ci-dessus), il semble que les énergies obtenues doivent s'écarter de la limite Hartree-Fock au plus de quelques dixièmes d'unité atomique, et que les propriétés calculées représentent de façon satisfaisante les propriétés réelles des molécules étudiées. Il semble, par ailleurs, que l'inclusion de fonctions de polarisation, tout en conduisant à une amélioration des énergies totales, affecte cependant beaucoup moins la hauteur des barrières d'énergie [15, 16], sauf lorsque leur contribution à la fonction d'onde des différentes conformations présente des variations importantes, par exemple pour des raisons de symétrie comme dans l'ammoniac [17].

Le calcul d'une barrière d'énergie par la méthode utilisée ici comporte aussi l'hypothèse de l'invariance de l'énergie de corrélation dans les diverses conformations. Cette hypothèse semble valable, du moins dans les limites acceptables pour le présent travail, puisqu'elle permet une reproduction très satisfaisante des barrières de rotation interne [2, 3, 14], et qu'un récent calcul qui atteint presque la limite Hartree-Fock fournit une valeur théorique très proche de la valeur expérimentale pour la barrière d'inversion de l'ammoniac [17].

En dernier lieu, il convient aussi de noter qu'il eût été désirable d'optimiser toutes les longueurs et tous les angles de liaison pour toutes les conformations considérées, ou au moins pour la forme la plus stable et pour l'état de transition. Une optimisation de ces paramètres conduirait à une diminution, vraisemblablement faible, de l'énergie totale de la forme la plus stable et de l'état de transition. Cette diminution serait probablement plus prononcée dans ce dernier cas; il en résulterait un abaissement de la barrière de potentiel calculée.

Cependant, une ouverture de l'angle CNC (ou ONC) dans l'état de transition, tout en produisant une diminution de l'énergie totale par réduction des « tensions » au niveau de l'atome d'azote, donnerait lieu simultanément à une augmentation d'énergie par élongation de la liaison C-C (ou C-O), sauf si les longueurs des liaisons N-C (ou N-O) diminuaient dans l'état de transition. Etant donné les durées prohibitives des temps de calcul requis par une optimisation de tous les paramètres, nous avons préféré maintenir constante la géométrie du système cyclique et ne modifier que la position de l'atome d'hydrogène lié à l'azote, la longueur de la liaison N-H restant constante.

Dans le cas de la molécule d'ammoniac, une optimisation de la longueur N-H dans toutes les formes ne conduit qu'à une variation de 0,7% de cette longueur entre l'état le plus stable et l'état de transition [17]; si l'on conservait pour la liaison N-H la longueur calculée pour la forme d'énergie minimum, l'énergie de l'état de transition ne serait augmentée que de moins de 0,1 kcal/mole [17].

Il n'en reste pas moins que les barrières d'inversion obtenues dans le présent travail sont sans doute un peu plus élevées que celles que fournirait un calcul avec optimisation complète de la géométrie.

En définitive, si les facteurs discutés ci-dessus sont susceptibles de modifier l'énergie totale et la hauteur de la barrière, ils n'affectent cependant vraisemblablement pas les caractéristiques physiques générales (voir ci-dessous) du processus d'inversion.

3.1. Propriétés moléculaires et structure électronique de l'aziridine I (forme la plus stable)

L'énergie totale obtenue pour la configuration $\varphi = 68^\circ$ est de $-132,9487$ u.a. La forme la plus stable obtenue par la représentation analytique de la barrière d'inversion (voir § 2.3) correspond à $\varphi = 64^\circ$ et à une énergie de $-132,9491$ u.a. Par comparaison avec l'énergie théorique de $-132,2622$ u.a. [7] obtenue pour les atomes séparés (en utilisant la même base de fonctions gaussiennes) on en déduit une énergie totale de liaison de $0,6869$ u.a., soit 431 kcal/mole. Cette valeur est en défaut de l'énergie de corrélation extramoléculaire, c'est-à-dire de la valeur de l'énergie de corrélation associée à la formation de la molécule [18]. L'énergie totale expérimentale est de $-133,6907$ u.a. et l'énergie expérimentale des atomes séparés est de $-132,5512$ u.a. L'énergie de liaison expérimentale est donc de $1,1395$ u.a., soit 715 kcal/mole (Tableau 12).

L'énergie totale expérimentale a été obtenue à l'aide des potentiels d'ionisation des atomes [19], des énergies de dissociation en atomes des éléments dans l'état standard [20], et de l'énergie de formation de la molécule à partir des éléments dans l'état standard [21]³.

La géométrie de la molécule obtenue par optimisation de l'angle φ est en bon accord avec la valeur expérimentale: φ (calc.) = 64° et φ (exp.) = 68° [10] (voir Fig. 1).

Le moment dipolaire calculé (par interpolation) pour la configuration $\varphi = 64^\circ$ vaut $2,24$ Debye alors que la valeur expérimentale est de $1,89$ D [22]. Cet accord apparaît comme satisfaisant compte tenu des limitations dans la base d'orbitales utilisée, en particulier de l'absence de fonctions de polarisation. Le moment total se décompose en $\mu_x = -1,41$ D et $\mu_z = 1,75$ D ($\mu_y = 0,00$ D). Pour la configuration "plane" ($\varphi = 0^\circ$), la valeur $\mu = \mu_x$ n'est plus que de $0,22$ D ($\mu_y = \mu_z = 0,00$ D). Ceci laisse à penser que dans la configuration « pyramidale » la contribution la plus importante au moment total est celle du doublet libre (puisque dans la configuration "plane", le moment par rapport à l'atome d'azote du doublet libre, réduit à une orbitale $2p$, doit être nul).

Les potentiels d'ionisation calculés d'après le théorème de Koopman sont donnés dans le Tableau 12. Ils sont en bon accord avec les valeurs expérimentales déterminées par spectroscopie photoélectronique [23] (voir aussi [24]), et leur

³ Tous les calculs ont été faits avec les valeurs expérimentales à 298° K, la chaleur de formation de l'aziridine étant donnée à cette température [21].

sont uniformément supérieurs d'environ 8%. Le Tableau 12 et la Fig. 11 rassemblent les résultats pour les six premiers potentiels d'ionisation et comparent les valeurs calculées avec les données expérimentales.

Les *populations atomiques* totales (Tableau 7) [25] sont comparables à celles obtenues pour des molécules acycliques, comme par exemple $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ [3]⁴. Les atomes C (-0,28) et N (-0,62) portent une charge négative appréciable, tandis que les atomes H sont tous chargés positivement (de l'ordre de +0,25).

Les *populations de recouvrement* totales (Tableau 8) [25] pour les liaisons C-N et C-C (0,316 et 0,267 respectivement) sont très basses par rapport aux

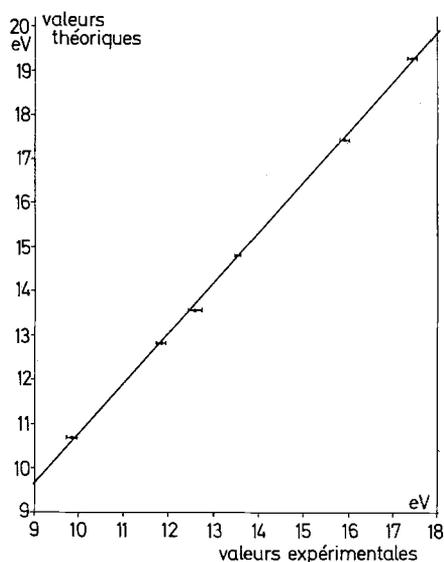


Fig. 11. Corrélation entre les potentiels d'ionisation expérimentaux et théoriques de l'aziridine

valeurs usuelles dans des molécules linéaires (de l'ordre de 0,7—0,8). Ce résultat recouvre le concept semi-empirique de «*tension*» dans les systèmes cycliques. La conséquence en est une fragilité relative des liaisons, dont la rupture conduit à l'ouverture du cycle aziridinique. De telles réactions d'ouverture sont bien connues.

L'analyse des populations atomiques (Tableau 7) et des populations de recouvrement (Tableau 8) [25] va nous permettre de préciser la *nature des différentes orbitales moléculaires*.

Les orbitales 1a, 2a et 1b sont des orbitales atomiques 1s pratiquement pures (les valeurs correspondantes des énergies monoélectroniques dans les atomes C^3P et N^4S sont de -11,32 et -15,63 u.a. [7]). L'orbitale 3a, fortement liante, est délocalisée sur les trois atomes de carbone et d'azote; elle est constituée essentiellement d'orbitales atomiques 2s, surtout N(2s). L'orbitale 4a est moyennement

⁴ Dans le cas d'une molécule à liaison de type ionique, un désaccord entre l'analyse de population et les cartes de différence de densité électronique a été mis en évidence [16]. Nous avons l'intention de faire ultérieurement une étude comparée de ces deux types de résultats dans le cas des molécules étudiées ici.

liante et participe à la fois aux liaisons du cycle et à la liaison N–H. Les orbitales 2b, 5a, 6a et 3b sont des orbitales moyennement ou fortement liantes, décrivant principalement les quatre liaisons C–H. Les orbitales 7a et 4b, faiblement liantes, complètent la description du cycle. Enfin l'orbitale 8a est une orbitale légèrement antiliante correspondant au doublet libre de l'azote, à caractère 2p dominant.

L'examen des Tableaux 6 et 8 met en évidence l'existence d'une corrélation entre les populations de recouvrement et les énergies monoélectroniques des orbitales [25, 26]. Un calcul utilisant la méthode semi-empirique CNDO/2 de Pople et Segal a été effectué récemment pour la géométrie expérimentale ($\varphi = 68^\circ$) de l'aziridine [27]. Le moment dipolaire et le potentiel d'ionisation obtenus sont respectivement de 1,55 D et de 11,137 eV. Les charges sont uniformément plus faibles que celles obtenues ici. La différence la plus marquante est la faible charge positive (+0,09) trouvée pour les atomes de carbone, alors que nos résultats conduisent à une charge négative (–0,28). Les atomes d'hydrogène des liaisons C–H portent aussi des charges notablement plus faibles (de l'ordre de +0,02) que celles que nous trouvons (de l'ordre de +0,22). Il est connu que les méthodes du type de celle que nous utilisons ici donnent des charges élevées.

3.2. Inversion de l'azote dans l'aziridine. Structure électronique de l'état de transition ($\varphi = 0^\circ$)

L'énergie de l'état de transition (forme "plane"; $\varphi = 0^\circ$) est de –132,9200 u.a. (Tableau 6).

La barrière d'inversion de l'azote dans l'aziridine est de 0,0291 u.a., soit 18,3 kcal/mole. Tolles et Gwinn [28], étudiant le spectre de micro-ondes de l'aziridine, ont obtenu une limite inférieure de 12 kcal/mole pour la barrière d'inversion, tout en suggérant que cette valeur était vraisemblablement beaucoup trop faible. Des enthalpies libres d'activation de 16–19 kcal/mole ont été obtenues par des études de Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) pour divers dérivés substitués de l'aziridine [29, 30]⁵. La barrière calculée semble donc être une bonne approximation de la barrière réelle, qui reste à déterminer expérimentalement.

Les termes énergétiques $V_{nn} + V_{ne} + T$ et V_{ee} ont été introduits par Allen *et al.* [2, 14] pour l'étude de l'origine physique des barrières de rotation interne. La Fig. 2 représente la variation de ces deux termes lors de l'inversion. On constate, comme dans le cas des barrières de rotation [2, 14], que les phases des deux termes sont opposées et que c'est la façon dont ils se compensent qui donne naissance à la barrière d'inversion. Nous avons déjà signalé ci-dessus que la phase et l'amplitude relatives de ces deux termes sont des invariants dans le sens donné par Allen *et al.* [2, 14].

Les énergies des orbitales moléculaires varient au cours de l'inversion (Tableau 6). Une modification intéressante est l'augmentation d'énergie de 0,055 u.a. environ observée pour les trois orbitales 1a, 3a et 8a. C sont toutes des orbitales localisées principalement sur l'atome d'azote.

⁵ Nous avons calculé une enthalpie libre d'activation à la température de coalescence d'environ 17 kcal/mole pour les composés étudiés dans les Réf. [29], et à partir des résultats qui y sont donnés; la valeur de l'énergie d'activation semble peu précise, comme c'est souvent le cas pour ce genre d'études. Une énergie d'activation de 19 ± 3 kcal/mole a été obtenue pour la N-méthylaziridine [30].

La majorité des *coefficients des orbitales atomiques* contractées, dans l'orbitale moléculaire 8a représentant le doublet de l'azote, s'annulent dans la forme "plane" (Fig. 3). Deux coefficients augmentent fortement; ce sont ceux des orbitales contractées 35 et 36 qui correspondent toutes les deux à l'orbitale atomique $2p_z$ de l'azote. Le coefficient de 36, qui contient les deux fonctions gaussiennes $2p_z$ ayant les exposants les plus petits, est celui qui augmente de loin le plus fortement. Ainsi l'orbitale moléculaire contenant le doublet libre est formée en majeure partie d'une orbitale *diffuse* $2p_z$ de l'azote, avec en plus un peu de $1s$ de H lié au carbone et de $2p_z$ du carbone.

Les *populations atomiques* présentent une caractéristique très frappante: la population de N($2s$) diminue fortement ($-0,30$ électron) et la population de N($2p_z$) (qui correspond au doublet libre de l'azote) augmente fortement ($+0,45$ électron) au cours de l'inversion (Fig. 4; Tableau 7). Par ailleurs on note une faible diminution de population de H₅($1s$) ($-0,05$ électron), de C($2p_x$) ($-0,03$ électron) et de N($2p_x$) ($-0,04$ électron).

L'inversion de l'azote est accompagnée d'un transfert de population électronique vers l'orbitale $2p_z$ de l'azote, c'est-à-dire vers le doublet libre, et cette population provient principalement de l'orbitale $2s$ de l'azote.

Par ailleurs, étant donné les effets notables des doublets libres⁶ sur les diverses propriétés comme les constantes de couplage nucléaire en R.M.N. [31], il est aussi intéressant de noter que les populations des orbitales $1s$ de H₂ et de H₄, situées du même côté du plan du cycle que le doublet libre, subissent une augmentation de $0,027$ électron alors que les populations de H₁($1s$) et de H₃($1s$) n'augmentent que de $0,004$ électron. On observe donc un effet stéréospécifique du doublet libre⁶ sur H₂ et H₄ dans la forme pyramidale. Les charges sont plus importantes dans la forme "plane" que dans la forme "pyramidale" ($\varphi = 68^\circ$): l'azote devient plus négatif de $0,1$ électron et H₅ devient plus positif de $0,05$ électron. Ceci correspond à une augmentation de l'«électronégativité» de l'atome d'azote lors du passage de l'état pyramidal à l'état plan (passage de l'azote d'un état de type sp^3 à l'état sp^2).

On notera également la valeur plus élevée (pour les liaisons C-N, C-C et N-H) des *populations de recouvrement* pour la configuration "plane" par rapport à la configuration "pyramidale" (Tableau 8, Fig. 5) et l'intervention des orbitales 5a et 6a entre les deux configurations (Tableau 8). Nous avons déjà signalé (§ 3.1) que la forme "plane" ne présente qu'un faible moment dipolaire de $0,22$ D.

3.3. Propriétés moléculaires et structure électronique de l'oxaziridine II (forme la plus stable)

L'énergie totale obtenue pour la forme $\varphi = 64^\circ$ de l'oxaziridine est de $-168,6961$ u.a. La forme la plus stable obtenue par la représentation analytique de la barrière d'inversion (§ 2.3) correspond à $\varphi = 67^\circ 30'$ et a une énergie de $-168,6982$ u.a. L'énergie calculée pour les atomes séparés étant de $-168,3787$ u.a., on obtient une énergie de liaison de $0,3195$ u.a., soit 201 kcal/mole.

L'oxaziridine n'ayant pas encore été isolée [11], son énergie moléculaire et son énergie de liaison expérimentales ne sont pas connues.

⁶ En toute rigueur il faudrait parler des effets relatifs du doublet libre et de la liaison N-H.

La *géométrie* de la forme la plus stable correspond à $\varphi = 67^{\circ}30'$ (Fig. 6).

Le *moment dipolaire* calculé (par interpolation) pour la forme $\varphi = 67^{\circ}30'$ vaut 3,37 D, avec $\mu_x = -0,53$ D, $\mu_y = -2,72$ D et $\mu_z = 1,93$ D.

Le *potentiel d'ionisation* calculé est de 11,68 eV.

Les *populations atomiques* totales (Tableau 10) sont comparables à celles obtenues pour des molécules acycliques, comme par exemple $\text{NH}_2\text{-OH}$ [3]. Les atomes O, N et C du squelette cyclique portent une charge négative plus faible que dans l'aziridine, l'atome de carbone devenant même pratiquement neutre du fait de ses liaisons avec deux atomes plus électronégatifs (O: $-0,43$; N: $-0,37$; C: $-0,01$). Les atomes d'hydrogène portent une charge légèrement plus positive que dans le cas de l'aziridine.

Les *populations de recouvrement* totales (Tableau 11) pour les liaisons C-O, C-N et O-N (0,175, 0,313 et 0,102 respectivement) sont très faibles par rapport aux valeurs usuelles dans les molécules acycliques. Comme dans le cas de l'aziridine, on est en présence de liaisons « tendues ». Ces populations de recouvrement se classent dans le même ordre que les stabilités relatives des liaisons C-O, C-N et N-O; notamment la faible valeur calculée pour la liaison N-O est en accord avec la fragilité de cette liaison, dont la rupture aisée est une caractéristique principale des réactions chimiques des oxaziridines [11]. La population de recouvrement totale est nettement plus faible dans le cas de l'oxaziridine (2,5) que de l'aziridine (4,1), indiquant que dans son ensemble la molécule d'oxaziridine est bien plus fragile que celle d'aziridine.

La *nature des différentes orbitales moléculaires* peut être étudiée à l'aide des analyses de population (Tableaux 10 et 11). Les orbitales 1a, 2a et 3a sont des orbitales atomiques 1s pratiquement pures (les énergies monoélectroniques 1s dans les atomes C^3P , N^4S et O^3P sont respectivement de $-11,32$, $-15,63$ et $-20,67$ u.a. [7]).

L'orbitale 4a, moyennement liante, décrit le squelette cyclique principalement au niveau de l'oxygène et de l'azote; elle est formée essentiellement d'orbitales atomiques 2s, surtout O(2s). L'orbitale 5a est très faiblement liante; comme 4a, elle est fortement centrée en O et N, mais montre en plus une participation importante à la liaison N-H.

Les orbitales 6a, 7a, 8a et 9a, moyennement liantes, sont délocalisées à la fois sur le système cyclique et sur les atomes d'hydrogène, et participent à toutes les liaisons. Les orbitales 10a et 11a, faiblement liantes, complètent la description du cycle et, dans le cas de 10a, des liaisons C-H; elles sont toutes deux formées surtout d'orbitales 2p de O, de N et de C, avec une prépondérance assez nette de O(2p); 10a contient de plus une proportion marquée d'orbitale 1s des atomes d'hydrogène liés au carbone; 10a et 11a ne représentent que de loin les « doublets libres » de l'oxygène. Enfin l'orbitale 12a, moyennement antiliante, est surtout centrée sur l'azote; de caractère 2p dominant, elle représente en gros le « doublet libre » de l'azote mais contient néanmoins une proportion importante de O(2p_z).

Par comparaison avec l'aziridine, on remarque que le caractère des orbitales de l'oxaziridine suit les mêmes fluctuations en allant des basses aux hautes énergies, mais les orbitales moléculaires de l'oxaziridine (à l'exception, bien sûr, des trois premières, qui sont des orbitales atomiques presque pures) sont toutes nettement *moins liantes* (ou plus antiliante pour 12a) que les orbitales correspondantes dans

l'aziridine; la différence la plus marquée est la présence d'une orbitale de basse énergie pratiquement non-liante, 5a, qui est moyennement anti-liante entre N et O (Tableau 11).

3.4. Inversion de l'azote dans l'oxaziridine. Structure électronique de l'état de transition ($\varphi = 0^\circ$)

L'énergie de l'état de transition ($\varphi = 0^\circ$) est de $-168,6466$ u.a. (Tableau 9).

La barrière d'inversion de l'azote dans l'oxaziridine est alors de $0,0516$ u.a., soit $32,4$ kcal/mole.

Une valeur approximative de l'enthalpie libre d'activation pour l'inversion de l'azote dans la 2-tertiobutyl-oxaziridine a été estimée récemment: $\Delta G_{383}^\ddagger \geq 32$ kcal/mole [32]. L'entropie d'activation pour un processus d'inversion étant très vraisemblablement inférieure à 10 u.e., l'enthalpie d'activation peut être estimée à: $\Delta H^\ddagger \geq 32 \pm 3$ kcal/mole.

La variation des termes énergétiques $V_{nn} + V_{ne} + T$ et V_{ee} lors de l'inversion est représentée dans la Fig. 7. Comme dans les cas de l'aziridine, les phases de ces deux termes sont opposées. La barrière d'inversion calculée provient d'une compensation partielle de ces termes.

Les énergies monoélectroniques des orbitales moléculaires (Tableau 9) présentent au cours de l'inversion des variations très semblables à celles observées dans le cas de l'aziridine [par ex. l'augmentation d'énergie de l'orbitale 2a (1s de l'azote)], si l'on excepte naturellement l'orbitale 1a (1s de l'oxygène).

Les coefficients des orbitales atomiques contractées dans l'orbitale moléculaire la plus élevée 12a suivent une évolution semblable à celle observée dans l'aziridine (Fig. 8). Dans l'état de transition, cette orbitale, qui représente à peu près le doublet libre de l'azote, est formée en majeure partie de l'orbitale $2p_z$ de l'azote, mais contient en plus une part appréciable de $2p_z$ de l'oxygène.

L'évolution des populations atomiques présente les mêmes caractéristiques que dans l'aziridine; la population de N(2s) diminue fortement ($-0,30$) et celle de N($2p_z$) augmente fortement ($+0,43$) au cours de l'inversion (Fig. 9; Tableau 10). On note aussi une diminution des populations de H₃(1s) ($-0,07$), de O($2p_x$) ($-0,05$) et de C($2p_x$) ($-0,02$).

On observe donc, comme pour l'aziridine, un important transfert électronique N(2s) \rightarrow N($2p_z$).

L'effet stéréospécifique du doublet libre⁷ sur l'hydrogène H₂ dans l'état fondamental est aussi présent; dans l'état de transition ($\varphi = 0^\circ$), la population de H₂(1s) a augmenté de $0,025$ électron alors que celle de H₁(1s) n'a augmenté que de $0,003$ électron.

Les charges sont plus importantes dans l'état de transition que dans la forme pyramidale: l'azote devient plus négatif de $0,14$ électron et H₅ plus positif de $0,05$ électron.

Le moment dipolaire de la forme $\varphi = 0^\circ$ est de $2,68$ D, avec $\mu_x = 0,84$ D, $\mu_y = -2,54$ D et $\mu_z = 0,00$ D.

L'évolution des populations de recouvrement lors de l'inversion présente une caractéristique importante. Alors que les populations de recouvrement des liaisons C-N, C-O et N-H augmentent toutes (comme pour C-N, C-C et N-H

⁷ Cf. 6.

dans l'aziridine), la population de recouvrement de la liaison N–O *diminue* de 0,03 électron (Tableau 11, Fig. 10). La liaison N–O devient donc plus fragile dans l'état de transition.

3.5. Origine physique de la barrière d'inversion de l'azote

Les résultats obtenus pour l'aziridine et l'oxaziridine vont nous permettre d'analyser les caractéristiques physiques de l'inversion de l'azote et les facteurs déterminant la hauteur de la barrière.

Energétiquement, la barrière d'inversion provient de la compensation partielle des termes $V_{nn} + V_{ne} + T$ et V_{ee} , dont les variations au cours de l'inversion sont en opposition de phase. De ce point de vue, les résultats décrits ici pour les barrières d'inversion sont semblables à ceux obtenus par Allen *et al.* [2, 14] lors de l'étude des barrières de rotation interne.

Cependant, l'image physique de l'origine des barrières d'inversion, que l'on peut se faire au vu de nos résultats, présente des différences remarquables avec celle décrite pour les barrières de rotation interne [2, 14].

Dans ce dernier cas, les formes d'énergie minimum sont défavorisées par le terme $V_{nn} + V_{ne} + T$ et stabilisées par le terme biélectronique V_{ee} ; lors de la rotation vers l'état de transition le premier terme diminue moins vite que le deuxième n'augmente en énergie.

Dans le cas des barrières d'inversion l'évolution est toute autre. Ainsi, partant de la forme la plus stable, $V_{nn} + V_{ne} + T$ augmente et V_{ee} diminue tout d'abord au cours de l'inversion; puis les deux termes passent par un extremum (vers $\varphi \sim 40^\circ$), et ensuite $V_{nn} + V_{ne} + T$ diminue moins vite que V_{ee} n'augmente (Fig. 2 et 7). C'est ce jeu entre les deux termes qui donne naissance à la barrière d'inversion.

On voit qu'avant le passage par l'extremum la variation des deux termes est inverse de celle se produisant lors de la rotation interne [2, 14]; après le passage par l'extremum les variations sont de même sens dans les deux cas.

L'examen de la variation des *termes énergétiques individuels* lors de l'inversion (Tableaux 6 et 9) fait ressortir les caractéristiques suivantes:

le potentiel de répulsion nucléaire V_{nn} diminue au cours de l'inversion lorsque le proton de la liaison N–H s'éloigne des noyaux des atomes du cycle;

le potentiel monoélectronique V_{ne} stabilise d'autant plus une conformation que l'ensemble des noyaux est plus proche de l'ensemble des électrons, c.à.d. il favorise les formes « compactes » qui correspondent à une valeur élevée de l'angle φ ;

le terme cinétique T favorise l'état de transition ($\varphi = 0^\circ$);

le terme biélectronique V_{ee} a le comportement décrit ci-dessus (cf. Fig. 2 et 7). Partant de la forme la plus stable, l'éloignement progressif des électrons de la liaison N–H de ceux du reste du système semble être le facteur prédominant et amène une diminution de la répulsion biélectronique lorsque φ diminue. L'augmentation de V_{ee} , observée ensuite pour des angles φ inférieurs à environ 40° , pourrait provenir d'une compensation partielle de ce premier facteur par un deuxième terme, dont l'origine est difficile à préciser avec les données actuelles.

Du point de vue des populations électroniques, l'inversion de l'azote s'accompagne d'un *transfert de population atomique* $N(2s) \rightarrow N(2p)$ et d'une augmentation des populations de recouvrement des liaisons N–C, C–C et N–H. Ces caractéristiques sont présentes à la fois dans l'aziridine et dans l'oxaziridine. Cependant la

barrière d'inversion est bien plus élevée dans ce dernier cas, et il est intéressant de chercher à cerner les facteurs qui sont à l'origine de cette différence.

Comparaison de l'aziridine et de l'oxaziridine

Considérons tout d'abord la variation des termes $V_{nn} + V_{ne} + T$ et V_{ee} entre la forme la plus stable et l'état de transition de l'aziridine et de l'oxaziridine. Pour l'aziridine:

$$\begin{aligned} \Delta(V_{nn} + V_{ne} + T) &= (V_{nn} + V_{ne} + T)_{\varphi=0^\circ} - (V_{nn} + V_{ne} + T)_{\varphi=64^\circ} \\ &= -252,8692 + 252,9858 = 0,1166 \text{ u.a. ,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta(V_{ee}) &= (V_{ee})_{\varphi=0^\circ} - (V_{ee})_{\varphi=64^\circ} \\ &= 119,9492 - 120,0368 = -0,0876 \text{ u.a.} \end{aligned}$$

Pour l'oxaziridine:

$$\begin{aligned} (V_{nn} + V_{ne} + T)_{\varphi=0^\circ} - (V_{nn} + V_{ne} + T)_{\varphi=67,5^\circ} \\ = -303,3390 + 303,4271 = 0,0881 \text{ u.a. ,} \end{aligned}$$

$$(V_{ee})_{\varphi=0^\circ} - (V_{ee})_{\varphi=67,5^\circ} = 134,6924 - 134,7291 = -0,0367 \text{ u.a.}$$

Les variations $\Delta(V_{nn} + V_{ne} + T)$ et $\Delta(V_{ee})$ sont toutes deux plus grandes dans l'aziridine que dans l'oxaziridine. Mais on constate aussi que la diminution de V_{ee} est beaucoup plus faible pour l'oxaziridine ($-0,037$ u.a.) que pour l'aziridine ($-0,088$ u.a.), alors que l'augmentation de $V_{nn} + V_{ne} + T$ est moins différente d'un système à l'autre ($0,088$ u.a. et $0,117$ u.a. respectivement). On remarque aussi que sur les Fig. 2 et 7, les variations de $V_{nn} + V_{ne} + T$ et de V_{ee} en fonction de l'angle φ sont beaucoup plus brutales dans l'oxaziridine que dans l'aziridine; l'introduction de l'atome d'oxygène semble ainsi amplifier les variations des termes énergétiques au cours de l'inversion de l'azote. Cette amplification est plus forte *après* le passage par les extrema qu'auparavant; elle est aussi plus forte, dans les deux portions de la courbe, pour V_{ee} que pour $V_{nn} + V_{ne} + T$.

En conclusion, l'augmentation de la barrière d'inversion dans l'oxaziridine par rapport à l'aziridine trouve son origine dans le fait que l'introduction de l'atome d'oxygène dans le système cyclique affecte sensiblement plus le terme biélectronique V_{ee} que le terme nucléaire et monoélectronique $V_{nn} + V_{ne} + T$. Comme V_{ee} donne une contribution positive à la barrière, l'augmentation calculée provient de la valeur relative (par rapport à sa valeur dans la forme la plus stable) *plus élevée* de V_{ee} dans l'état de transition de l'oxaziridine que dans celui de l'aziridine.

Une autre particularité présentée par l'oxaziridine est la diminution de la population de recouvrement de la liaison N-O lors de l'inversion, alors que les populations de recouvrement des liaisons C-O, C-N et N-H augmentent dans l'oxaziridine et dans l'aziridine. On constate donc une diminution de stabilité de la liaison N-O dans l'état de transition, ce qui a pour effet d'augmenter l'énergie du système.

Ce résultat peut être mis en parallèle avec les conclusions concernant le rôle joué par le terme biélectronique V_{ee} (voir ci-dessus); en effet, ce sont les atomes N et O, porteurs de doublets libres, qui sont les centres de plus grande densité électronique et qui, par suite, contribuent fortement à V_{ee} .

4. Conclusions

L'étude de l'inversion de l'azote dans l'aziridine, dans l'oxaziridine et dans l'ammoniac [5] dans le cadre théorique non-empirique SCF-LCAO-MO permet de donner une image physique de l'origine des barrières d'énergie s'opposant à l'inversion. Les composantes nucléaire et monoélectronique $V_{nn} + V_{ne} + T$ et biélectronique V_{ee} de l'énergie totale sont des invariants au sens de Allen *et al.* [2, 14]. L'inversion de l'azote est caractérisée par:

des variations de phases opposées des termes $V_{nn} + V_{ne} + T$ et V_{ee} qui donnent naissance à la barrière d'inversion; le potentiel V_{ne} stabilise et les termes V_{nn} , T et V_{ee} déstabilisent la forme "pyramidale" optimale par rapport à l'état de transition;

une évolution vers le caractère $2p$ pur de l'orbitale moléculaire représentant le doublet de l'azote;

un transfert électronique $2s \rightarrow 2p$ au niveau de l'azote;

une augmentation des populations de recouvrement, sauf en présence de fortes interactions biélectroniques.

La forte augmentation de la barrière d'inversion lorsqu'on passe du cas de l'aziridine à celui de l'oxaziridine provient principalement des interactions biélectroniques V_{ee} , qui sont vraisemblablement à l'origine de la diminution de la stabilité de la liaison N-O dans l'état de transition.

Une étude de l'effet des « tensions » cycliques et de la « conjugaison » sur les barrières d'inversion est en cours et complètera ultérieurement les résultats présents concernant l'analyse des composantes énergétiques et l'effet des hétéroatomes. L'étude des diagrammes de densité électronique et des orbitales localisées obtenues pour ces systèmes est en cours. Il semble d'ores et déjà que la théorie *ab initio* SCF-LCAO-MO décrive d'une façon adéquate les barrières d'inversion de l'azote, tout comme les barrières de rotation interne [2, 3, 14]. Une extension à l'inversion du phosphore est à l'étude.

Remerciements. Nous remercions le Dr. D. W. Turner (Oxford University) pour une copie du spectre photoélectronique de l'aziridine et le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'octroi d'heures de calcul sur l'ordinateur CDC 3600 de l'Institut Blaise Pascal.

Références

1. Lehn, J. M., et B. Munsch: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **12**, 91 (1968).
2. Fink, W. H., D. C. Pan, et L. C. Allen: *J. chem. Physics* **47**, 895 (1967) et références citées dans cet article.
3. Pedersen, L., et K. Morokuma: *J. chem. Physics* **46**, 3941 (1967).
4. Lehn, J. M., et J. Wagner: *Chem. Commun.* **1968**, 148.
5. Veillard, A., J. M. Lehn, et B. Munsch: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **9**, 275 (1968) et références citées dans cet article.
6. Kaldor, U., et I. Shavitt: *J. chem. Physics* **45**, 888 (1966) et références citées dans cet article.
7. Huzinaga, S.: *J. chem. Physics* **42**, 1293 (1965).
8. Clementi, E., et D. R. Davis: *J. computational Physics* **2**, 223 (1967).
9. Salez, C., et A. Veillard: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **11**, 441 (1968).
10. Turner, T. E., V. C. Fiora, et W. M. Kendrick: *J. chem. Physics* **23**, 1966 (1955).
11. Schmitz, E.: *Dreiringe mit zwei Heteroatomen*. Berlin: Springer 1967.
12. Cunningham, G. L., A. W. Boyd, R. J. Myers, W. D. Gwinn, et W. I. Le Van: *J. chem. Physics* **19**, 676 (1951).
13. *Interatomic Distances*, Special publication No 11. London: The Chemical Society 1958.

14. Fink, W. H., et L. C. Allen: *J. chem. Physics* **46**, 2261 (1967).
15. Clementi, E., et D. R. Davis: *J. chem. Physics* **45**, 2593 (1966).
16. Moireau, M.-Cl., et A. Veillard: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **11**, 344 (1968).
17. Body, R. G., D. S. McClure, and E. Clementi: *J. chem. Physics*, sous presse.
18. Voir par exemple: Clementi, E.: *J. chem. Physics* **38**, 2780 (1963); Nesbert, R. K.: *J. chem. Physics* **43**, S 30 (1965).
19. Landolt-Börnstein: „Zahlenwerte und Funktionen aus Physik-Chemie-Astronomie-Geophysik-Technik“, I. Band: „Atom- und Molekularphysik“, 1. Teil: „Atome-Ionen“, 6e édition, p. 211. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1950.
20. Lewis, G. N., et M. Randall: *Thermodynamics*, ed. by K. S. Pitzer and L. Brewer, p. 672. New York: Mc Graw-Hill 1961.
21. Nelson, R. A., et R. S. Jessup: *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **48**, 206 (1952).
22. Johnson, R. D., R. J. Myers, et W. D. Gwinn: *J. chem. Physics* **21**, 1425 (1953).
23. Turner, D. W., et C. Baker: *Communication privée*.
24. Gallegos, E. J., et R. W. Kiser: *J. physic. Chem.* **65**, 1177 (1961).
25. Mulliken, R. S.: *J. chem. Physics* **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).
26. Clementi, E., et H. Clementi: *J. chem. Physics* **36**, 2824 (1962).
27. Clark, D. T.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **10**, 111 (1968).
28. Tolles, W. M., et W. D. Gwinn: *J. chem. Physics* **42**, 2253 (1965).
29. Bardos, T. J., C. Szantay, et C. K. Navada: *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5796 (1965); Brois, S. J.: *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 4242 (1967).
30. Heesch, J. P.: Thèse de Ph. D., Université de l'Illinois (1959); Gutowsky, H. S.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **70**, 786 (1958).
31. Allingham, Y., R. C. Cookson, et T. A. Crabb: *Tetrahedron* **24**, 1989 (1968); Crepaux, D., et J. M. Lehn: *Molecular Physics* **14**, 547 (1968) et références citées dans cet article.
32. Lehn, J. M., et J. Wagner: résultats non publiés.

Professor J. M. Lehn
Université de Strasbourg
Faculté des Sciences
Institut de Chimie
1. rue Blaise Pascal, Strasbourg, France